

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-103681

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/053			B 0 1 J 27/053	Z
C 0 7 C 5/27			C 0 7 C 5/27	
9/12		6958-4H	9/12	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-290649

(22)出願日 平成7年(1995)10月13日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 荒田 一志

北海道函館市杉並町5-5

(72)発明者 日野 誠

北海道函館市湯川町2丁目40番101-304

(72)発明者 松沢 憲治

埼玉県戸田市新首南三丁目17番35号 株式
会社ジャパンエナジー内

(74)代理人 弁理士 並川 啓志

(54)【発明の名称】 固体酸触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 異性化などの酸触媒反応に対し高い活性を有し、また反応中の触媒の安定性に優れた触媒を再現性良く得る方法を提供すること。

【構成】 周期律表第III族または第IV族金属水酸化物もしくは水和酸化物に、周期律表第VII族または第VIII族金属塩を担持した後100～500℃の温度範囲で焼成し、さらに硫酸分を含有させた後600～900℃の温度範囲で焼成し、硫黄含有量を0.1～1質量%とした固体酸触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表第III族または第IV族から選ばれる1種或いは2種以上の金属水酸化物もしくは水和酸化物に、周期律表第VII族または第VIII族から選ばれる1種或いは2種以上の金属塩を担持した後100～500℃の温度範囲で焼成し、さらに硫酸分を含有させた後600～900℃の温度範囲で焼成し、硫黄含有量を1.0質量%以下とすることを特徴とする固体酸触媒の製造方法。

【請求項2】 請求項1の製造方法により得られる固体酸触媒。

【請求項3】 請求項1記載の第III族または第IV族金属がアルミニウム、ケイ素、錫、鉛、チタン、ジルコニウム及びハフニウムであることを特徴とする請求項1記載の固体酸触媒の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の第VII族または第VIII族金属が鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びオスミウムであることを特徴とする請求項1記載の固体酸触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体酸触媒及びその製造方法に関し、異性化反応など様々な酸触媒反応に高い活性を有し、かつ劣化の少ない固体酸触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 化学工業においては、アルキル化反応、アシル化反応、エステル化反応、異性化反応等の酸触媒を必要とする反応が多数知られている。従来この種の反応には、硫酸、塩化アルミニウム、フッ化水素、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒が使用されている。しかしこれらの酸触媒は金属を腐食させる性質があり、高価な耐食材料の使用あるいは耐食処理を施す必要があった。また通常、反応後の反応物質との分離が困難な上に廃酸処理が必要であり、アルカリ洗浄等の複雑な工程を経なければならず、環境面にも大きな問題があった。さらに触媒を再利用することも非常に困難であった。

【0003】 かかる状況に鑑み、本発明者等は周期律表第IV族金属水酸化物もしくは水和酸化物を硫酸分含有溶液と接触させた後、350～800℃で焼成した硫酸分含有金属酸化物が100質量%硫酸(H₂SO₄)の酸度関数は-11.93より高い酸強度を示すことを見出し、硫酸分含有固体酸触媒の製造方法を提案した(特公昭59-6181号公報)。これらの固体酸触媒は、その高い酸強度ゆえにアルキル化、アシル化、エステル化、異性化等各種の酸触媒反応に対し高い触媒性能を有し、しかも腐食性が低く、反応物質との分離が容易で廃酸処理が不要、触媒の再利用も可能といった長所を

有しており、様々な工業的反応において、従来の酸触媒の代替が期待されている。

【0004】 また、このような硫酸分含有固体酸触媒にさらに第VIII族金属を担持することにより、直鎖炭化水素の異性化反応において触媒寿命に優れた触媒が提案されている(特開昭61-263932号公報、特開昭61-153140号公報等)。さらに硫酸分含有ジルコニア触媒に鉄とマンガンの酸化物を含有させることにより、直鎖炭化水素の異性化反応において触媒活性に優れた触媒が提案されている(米国特許第4918041号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の製造方法による硫酸分含有固体酸触媒は、容易に脱離可能な硫酸分が多いために、触媒活性の変化が大きかった。また、触媒としての活性も必ずしも十分といえるものではなかった。さらに、脱離した硫酸量が多い場合は、装置の腐食等の問題が発生する懸念があった。

【0006】 本発明者等は硫酸分を含まない触媒として、水酸化ジルコニウムまたは非晶質の酸化ジルコニウムに、タングステンまたはモリブデン化合物の1種以上を当該金属量として1～40質量%添加または担持し、500～1000℃の温度で焼成することにより、高い酸強度を有する固体酸触媒を提案した(特開平1-288339号公報)。しかしこれらの触媒は、金属酸化物からなるために反応中の触媒の安定性は高いものの、その触媒としての活性は硫酸分含有触媒に比較して、必ずしも十分と言えるものではなかった。

【0007】 これらの理由から、脱離する硫酸分が少なく、触媒活性の高い固体酸触媒が求められていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記現状に鑑み鋭意研究を進めた結果、水酸化ジルコニウムに鉄を担持して仮焼し、これに硫酸を担持して700℃、24時間焼成した固体酸触媒が、脱離する硫酸が少ないばかりでなく、高い触媒活性を示すことを見出した。さらに検討を進めた結果、周期律表第III族または第IV族金属水酸化物もしくは水和酸化物に、周期律表第VII族または第VIII族金属塩を担持した後100～500℃の温度範囲で焼成し、さらに硫酸分を含有させた後600～900℃の温度範囲で焼成し、触媒中の硫黄分を1.0質量%以下、好ましくは0.1～1.0質量%、さらに好ましくは0.2～0.7質量%とした固体酸触媒が、様々な酸触媒反応に高い活性を有し、反応中の触媒の安定性に優れていることを見出した。

【0009】 本発明はこれらの知見に基づいてなされたもので、本発明の目的は、異性化などの酸触媒反応に高い活性を示し、反応中の安定性に優れている固体酸触媒を提供することにある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、周期律表第III族または第IV族から選ばれる1種或いは2種以上の金属水酸化物もしくは水和酸化物に、周期律表第VII族または第VIII族から選ばれる1種或いは2種以上の金属塩を担持あるいは混合した後100～500℃の温度範囲で焼成し、さらに硫酸分を含有させた後600～900℃の温度範囲で焼成し、触媒中の硫黄分を1.0質量%以下、好ましくは0.1～1.0質量%、さらに好ましくは0.2～0.7質量%とする固体酸触媒及びその製造方法であり、様々な酸触媒反応に高い活性を有し、反応中の触媒の安定性に優れた固体酸触媒及びその製造方法である。

【0011】上記第III族または第IV族金属としては、アルミニウム、ケイ素、錫、鉛、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等が挙げられる。これらの金属は、単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。本発明においては、特にチタン、ジルコニウムが好適に用いられるが、1種のみを選択する場合はジルコニウムが最も好ましい。

【0012】第III族または第IV族金属水酸化物もしくは水和酸化物は、一般には上記第III族または第IV族金属の塩や有機金属化合物、例えば、これらの金属のオキシ塩化物、硫酸塩、塩化物、オキシ硫酸塩、アルコール等を中和もしくは加水分解することにより得ることができる。これらの金属を2種以上混合する場合は、水酸化物、水和酸化物もしくはアルコール等の状態で混合しても良いし、それぞれを仮焼して含水量の少ない酸化物とした後混合しても良い。複合酸化物を主成分とした場合は、前者の方法が好適に使用できる。

【0013】これらの第III族または第IV族金属水酸化物もしくは水和酸化物に担持あるいは混合する第VII族または第VIII族金属塩の金属としては、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム等が挙げられる。本発明においては、特に鉄及び白金族金属が好適に用いられるが、コストと触媒性能の点から鉄が最も好ましい。これらの金属は、金属塩の状態で用いることが好ましく、塩の種類としては特に制限はないが、硝酸塩、硫酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの金属塩は、単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。担持あるいは混合の方法としては特に制限はないが、通常の場合や固相での混合法等が好適に用いられる。

【0014】周期律表第III族または第IV族から選ばれる1種或いは2種以上の水酸化物もしくは水和酸化物に、周期律表第VII族または第VIII族から選ばれる1種或いは2種以上の金属塩を担持あるいは混合した化合物は、焼成により酸化物の状態にして担体とする必要がある。焼成は空気または窒素などのガス雰囲気中で100～500℃、好ましくは100～400℃、さら

に好ましくは100～350℃の温度範囲で行う。100℃未満では乾燥が不十分となり、金属塩が均一に分散しなくなることがある。また、500℃を超えると、触媒活性が低下する。

【0015】このようにして得られた担体に硫酸分を含有させる方法としては、硫酸水溶液あるいは硫酸水溶液を含有する方法、硫酸を固相で混合する方法等が挙げられる。この中でも特に、硫酸水溶液に含浸する方法が好適に用いられる。

【0016】最後に硫酸分を含有させた担体を、必要に応じて乾燥等を行った後、さらに活性化処理を行う。活性化処理は空気または窒素などのガス雰囲気中において、600～900℃の温度で、特に好ましくは650～800℃で焼成する。この時、触媒中の硫黄分は1.0質量%以下としなければならない。さもないと、活性の高い触媒が得られない。触媒中の硫黄分は、焼成時間を長くするほど、また焼成温度を高くするほど低くなる。従って、予め試験サンプルを用いて焼成時間と焼成温度を決めておく必要がある。

【0017】得られた固体酸触媒中の硫黄量は1.0質量%以下であるが、好ましくは0.1～1.0質量%、さらに好ましくは0.2～0.7質量%である。硫黄量が1.0質量%以上であると反応中での触媒の安定性が必ずしも高くなく、硫酸分の脱離などが起こる恐れがある。

【0018】さらに、得られた固体酸触媒はゼオライトや粘土化合物、活性炭等といった多孔質物質と混合して用いることもできる。

【0019】

【実施例】

触媒の調製例

(触媒1～4)市販のオキシ塩化ジルコニウム100gを蒸留水2lに溶解し、この溶液を室温で攪拌しながら28%アンモニア水を、最終的にpHが8になるまで加えて沈殿を生ぜしめた。生成した水和ジルコニアを濾過し、蒸留水で洗浄し、100℃で24時間乾燥した。この乾燥水和ジルコニアに硝酸鉄(III)水溶液を乾燥水和ジルコニアに対し鉄量が2質量%になるように含浸した。これを100℃で乾燥した後、空気気流中300℃で3時間焼成し、酸化鉄-ジルコニア担体を得た。この酸化鉄-ジルコニア担体2gを0.5M硫酸30mlに浸漬し、過剰の硫酸を濾過により除去した後、室温で乾燥した。乾燥した硫酸処理物を空気気流中700℃で24時間焼成し、触媒1を得た。触媒1中の硫黄量は0.52質量%であった。また同様にして得られた乾燥硫酸処理物の焼成温度及び焼成時間を変えて、触媒2(焼成温度700℃、焼成時間48時間、硫黄量0.39質量%)、触媒3(焼成温度700℃、焼成時間72時間、硫黄量0.31質量%)、触媒4(焼成温度725℃、焼成時間6時間、硫黄量0.61質量%)を得た。

10

20

30

40

50

【0020】(触媒5、6；比較触媒) 触媒1～4の調製例と同様の方法で、酸化鉄-ジルコニア担体を得た。この酸化鉄-ジルコニア担体2gを0.5M硫酸30mlに浸漬し、過剰の硫酸を濾過により除去した後、室温で乾燥した。乾燥した硫酸処理物を空気気流中650℃で24時間焼成し、触媒5を得た。触媒5中の硫黄量は1.07質量%であった。また同様にして得られた乾燥硫酸処理物の焼成温度及び焼成時間を変えて、触媒6

(焼成温度700℃、焼成時間1時間、硫黄量1.82質量%)を得た。

【0021】(触媒7、8；比較触媒) 市販のオキシ塩化ジルコニウム100gを蒸留水2lに溶解し、この溶液を室温で攪拌しながら28%アンモニア水を、最終的にpHが8になるまで加えて沈殿を生ぜしめた。生成した水和ジルコニアを濾過し、蒸留水で洗浄し、100℃で24時間乾燥した。この乾燥水和ジルコニア2gを0.5M硫酸30mlに浸漬し、過剰の硫酸を濾過により除去した後、室温で乾燥した。乾燥した硫酸処理物を空気気流中650℃で24時間焼成し、触媒7を得た。触媒7中の硫黄量は1.27質量%であった。また同様にして得られた乾燥硫酸処理物を空气中700℃で24時間焼成し、触媒8を得た。触媒8中の硫黄量は0.44質量%であった。

【0022】(触媒9；比較触媒) 市販のオキシ塩化ジルコニウム100gを蒸留水2lに溶解し、この溶液を室温で攪拌しながら28%アンモニア水を、最終的にpHが8になるまで加えて沈殿を生ぜしめた。生成した水和ジルコニアを濾過し、蒸留水で洗浄し、100℃で24時間乾燥した。この乾燥水和ジルコニアに硝酸鉄(II)水溶液を乾燥水和ジルコニアに対し鉄量が2質量%になるように含浸した。これを100℃で乾燥した後、空気気流中700℃で24時間焼成し、触媒9を得た。

【0023】(触媒10；比較触媒) 市販のオキシ塩化ジルコニウム100gを蒸留水2lに溶解し、この溶液を室温で攪拌しながら28%アンモニア水を、最終的にpHが8になるまで加えて沈殿を生ぜしめた。生成した水和ジルコニアを濾過し、蒸留水で洗浄し、100℃で24時間乾燥した。この乾燥水和ジルコニアに硝酸鉄(III)水溶液及び硝酸マンガン(II)水溶液を乾燥水

和ジルコニアに対し鉄量が1.5質量%、マンガン量が0.5質量%になるように含浸し、さらに硫酸アンモニウム水溶液を乾燥水和ジルコニアに対し硫黄量が4質量%になるように含浸した。生成物を空気気流中725℃で1時間焼成し、触媒10を得た。触媒10中の硫黄量は1.80質量%であった。

【0024】活性試験

上記により調製した触媒についてブタンの骨格異性化の転化率、選択率を測定することにより触媒活性の比較を行った。

【0025】触媒活性は、固定床のパルス反応装置(H_eキャリアーガス流量：20ml/min、触媒量：0.2g、パルスサイズ0.05ml、反応温度60℃)を用い、反応ガスを直接ガスクロマトグラフィー(カラム：VZ-7、6m、30℃)に導入し、10パルス目の生成ガスを分析することにより行った。触媒は、反応開始前にH_e流通下に300℃で1時間加熱処理して用いた。各触媒を用いた場合の反応の転化率を以下に示す。

触媒1	11.8%
触媒2	14.1%
触媒3	13.9%
触媒4	10.7%
触媒5(比較例)	0.3%
触媒6(比較例)	0.6%
触媒7(比較例)	0.0%
触媒8(比較例)	0.0%
触媒9(比較例)	0.0%
触媒10(比較例)	0.9%

なお、触媒1～6及び触媒10を用いた場合の反応生成物中に占めるイソブタンの選択率はいずれも90%以上であった。

【0026】

【発明の効果】本発明は、特に異性化などの酸触媒反応に対し高い触媒機能を示し、反応中の触媒の安定性に優れており、腐食性が少なく、反応物質との分離が容易で廃酸処理が不要、また触媒の再利用も可能といった多くの効果を奏するものである。